Ueber die

Hydroparacumarsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der philosophischen Facultät

der

Kgl. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Karl Stöhr.

Gieſsen.

Druck von Wilhelm Keller.

1884.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554602_0101

Die nachstehende Arbeit wurde im Jahre 1882 und im Wintersemester 1882 bis 1883 im Laboratorium des Herrn Professor A. Baeyer in München ausgeführt.

Herrn Professor A. Baeyer, meinem hochverehrten Lehrer, sei mir gestattet an dieser Stelle für den mir gewordenen Rath und Beistand meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Synthetisch wurde die Säure zwei Jahre später von Glaser und Buchanan*) aus der Paranitrozimmtsäure erhalten, durch Ueberführen derselben in die Paraamidohydrozimmtsäure und Zersetzen der Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser. Hierdurch wurde ihre Constitution klar gestellt, die Hydroparacumarsäure als Paraoxyphenylpropionsäure erkannt. Eine zweite, wenn auch nicht directe synthetische Darstellung führten Tiemann und Herzfeld**) aus, indem sie ihre synthetisch aus dem Natriumsalz des Paraoxybenzaldehyds, entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhaltene Paracumarsäure der Reduction unterwarfen. Das Verhalten in der Natronschmelze untersuchten Barth und Schreder***) gelegentlich ihrer Versuche, durch Einwirkung von schmelzendem Aetznatron auf aromatische Säuren zu höher hydroxylirten Derivaten zu gelangen, wie dies bei einigen Phenolen gelungen war.

Fertig gebildet von der Natur wurde die Hydroparacumarsäure erst in letzter Zeit aufgefunden durch Baumann †) im Eiter verjauchter Peritonitis und, neben Paraoxyphenylessigsäure, im normalen menschlichen Harn. Hier tritt sie als Zersetzungsproduct des Eiweifses auf, in engerer Linie als erstes Zersetzungsproduct des im Darme aus dem Eiweifs abgespaltenen Tyrosins. Die experimentelle Bestätigung, die Zersetzung des Tyrosins durch Fäulnifsfermente so zu leiten, dafs unter Abspaltung von Ammoniak fast nur Hydroparacumarsäure gebildet wurde, gelang ebenfalls Baumann ††). Dafs sie also auch aus dem bei der Eiweifszersetzung inter-

*) Zeitschrift für Chemie, 12. Jahrg., S. 193.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10, 66.

***) Daselbst **12**, 1259.

†) Daselbst **13**, 1881; Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 304 bis 322.

††) Daselbst **13**, 279.

mediär auftretenden Tyrosin gebildet würde, war natürlich und fand Bestätigung durch F. und H. Salkowsky*), die durch Fäulnifs von Fleisch die Hydroparacumarsäure erhielten. Wie nun dieselbe im Organismus weiter zerfällt, ob zunächst Paraäthylphenol (das mit dem sogenannten Phlorol aus der Phloretinsäure identisch sein müfste) oder Paraoxyphenylessigsäure entsteht, ist noch durch Versuche zu entscheiden. Die bei der Zersetzung des Eiweifses auftretenden stickstofffreien aromatischen Disubstitutionsproducte, wie Paraoxyphenylessigsäure, Parakresol, sind jedenfalls als Zersetzungsproducte der Hydroparacumarsäure, in letzter Linie des Tyrosins anzusehen, nach Analogie des Gährungsprocesses daraus entstanden durch Aufnahme von Sauerstoff und abwechselnde Abspaltung von Kohlensäure und Wasser; Endproduct dieser Zersetzung ist das Phenol.

Im Pflanzenreich scheint die Hydroparacumarsäure im Rhabarber vorzukommen; wenigstens zeigt ihr Aethyläther ganz den Geruch desselben.

Synthetische Darstellung der Hydroparacumarsäure.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Säure wurde der Paranitrozimmtsäureäthyläther verwendet. Solcher Aether vom Schmelzpunkt 137 bis 138° wird am Besten in Portionen von 30 bis 40 g in geräumigen Kolben in etwa der dreifachen Menge Alkohol suspendirt und mit Zinkstaub und Salzsäure reducirt. Man giebt letztere beiden abwechselnd nach und nach zu und mäfsigt die Heftigkeit der ersten Reaction wenig oder gar nicht. Bei Fernhaltung von Wärmeentwicklung wird nur die Nitrogruppe reducirt, während die Seitenkette der Zimmtsäure intact bleibt. Um hierin Wasserstoffaddition zu veranlassen und die Zimmtsäure in die Hydrozimmtsäure über-

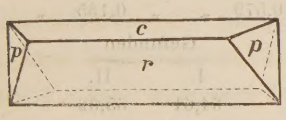
*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 190.

zuführen, ist es geboten, den Reductionsprocefs unter der auftretenden Wärmeentwicklung möglich rasch verlaufen zu lassen. Ist der Nitroäther in Lösung gegangen und das doppelte der berechneten Menge Zinkstaub eingetragen nebst der entsprechenden Quantität Salzsäure, so lasse man noch etwa 24 Stunden stehen. Man filtrirt von unangegriffenem Zinkstaub ab, neutralisirt mit kohlensaurem Natron möglichst vollständig und fällt nun mittelst essigsauren Natrons das Zinkdoppelsalz der *Paraamidohydrozimmtsäure*. Das farblose oder schwach gelb gefärbte Salz ist blätterig-krystallinisch, löst sich sehr leicht in Salzsäure, kaum in kaltem, mehr in heifsem Wasser und in Alkohol.

Zur Ueberführung der Amidogruppe in Hydroxyl mittelst der Diazoverbindung ist es nicht nöthig, letztere zu isoliren, wie dies von Glaser und Buchanan geschehen, sondern man operire so, dafs dieselbe gleich zersetzt wird. Das Zinkdoppelsalz löst man in Portionen von 10 bis 12 g in verdünnter Schwefelsäure, worin es schwerer löslich als in Salzsäure, verdünnt noch mit etwas Wasser und setzt die berechnete Menge Natriumnitrit in Wasser gelöst nach und nach zu. Nach möglichster Entfernung überschüssiger salpetriger Säure mittelst Durchleiten von Luft erwärmt man zuerst vorsichtig auf dem Wasserbad, bis die Stickstoffentwicklung beginnt, dann stärker. Wird die Gasentwicklung schwächer, so führe man die Reaction auf freiem Feuer zu Ende. Auf diese Weise wird die Harzbildung ganz vermieden, oder sie tritt doch nur minimal auf, in welchem Fall man zweckmäfsig etwas Thierkohle zusetzt. Die so erhaltenen schwefelsauren Lösungen der Hydroparacumarsäure werden auf etwa ein Drittel des Volumens eingedampft und nun mit Aether mehrmals extrahirt. Nach Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein tiefgelbes oder roth gefärbtes Oel, das mit Wasser beim

Erwärmen rasch in Lösung geht*). Wird diese tiefgelbe Lösung mit Thierkohle entfärbt, so krystallisirt die Hydroparacumarsäure in schwach gelb gefärbten dünnen Prismen aus, oder in kleinen wohlausgebildeten Krystallen. Aus concentrirten Lösungen scheidet sich die Säure in derben, gestreiften, fächerförmigen Aggregaten ab. Kaltes Wasser löst sie wenig, in warmem Wasser dagegen ist sie sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol und besonders in Aether.

Aus der ätherischen Lösung wurden nach längerem Stehen wohlausgebildete prismatische Krystalle erhalten von schwach gelber Färbung. Herr Professor Dr. Carl Haushofer hatte die Güte, die Messung derselben vorzunehmen und theilt darüber Folgendes mit :



Krystallsystem : monoklin.

$a : b : c = 1{,}4511 : 1 : 1{,}2773.$

$\beta = 78^{0}10'.$

Flach prismatische, nach der Orthodiagonale gestreckte Krystalle der Combination $0P$ (001) = c, ∞P (110) = p, $2P\infty$ ($20\bar{1}$) = r. Die Mehrzahl der Krystalle zeigte matte, zum Theil etwas vertiefte Flächen; an zwei ziemlich gut spiegelnden

---

*) In einem Fall, wo die Reduction nur theilweise stattgefunden, löste sich der nach Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand nicht völlig in der für Hydroparacumarsäure zureichenden Menge Wasser. Dieser ungelöste Antheil ging aber leicht mit Alkohol in Lösung und krystallisirte auf Zusatz von etwas Wasser in schönen farblosen und glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt der *Paracumarsäure*, 206 bis 207°; die Analyse ergab auch hierfür stimmende Zahlen :

	Berechnet	Gefunden
C	65,85	65,66
H	4,87	5,01.

Der Versuch, in obiger Weise durch Reduction mit Zinkstaub, Fällen des Zinkdoppelsalzes u. s. w. aus der Paranitrozimmtsäure zu der schwerer zugänglichen Paracumarsäure zu gelangen, hatte nur harzige Producte zum Resultat, gleich den Versuchen von Bender, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 2359.

Exemplaren stimmten die Messungen der Fundamentalwinkel bis auf 4 bis 5′ überein.

	Gemessen	Berechnet	
(001) (110) = c : p =	*96°47′	—	
(110) ($\bar{1}$10) = p : p =	*109°41′	—	(orthodiagonale Prismenkante)
(001) ($\bar{2}$01) = c : r =	*110°45′	—	(oben)
(110) (20$\bar{1}$) = p : r =	119°7′	119°13′.	

Ebene der optischen Axe ist die Symmetrieebene; auf der Fläche c erscheint im Polariskop das Interferenzbild einer optischen Axe am Rande des Gesichtsfeldes (im stumpfen Winkel der Axen c und a).

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

0,212 g bei 100° getrocknet gaben 0,502 CO_2 und 0,120 H_2O.

0,243 g „ „ „ „ 0,579 „ „ 0,135 „

	Berechnet für $OH . C_6H_4 . CH_2 . CH_2 . COOH$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	65,06	64,61	65,02
H	6,02	6,13	6,17.

Der Schmelzpunkt der aus Aether erhaltenen Krystalle liegt bei 128° bis 129°; Hlasiwetz sowie Glaser und Buchanan geben 125° an, Salkowski 125° bis 126°.

Als charakteristische Reactionen der Hydroparacumarsäure werden von Glaser und Buchanan das Verhalten gegen Eisenchlorid und gegen Salpetersäure angegeben. Ein Tropfen Eisenchlorid soll nach ihnen eine blaue Färbung erzeugen, dann milchige Trübung und Harzabscheidung. In einer halten wässerigen Lösung der Säure entsteht auf Zusatz von wenig Eisenchlorid eine blaugraue Färbung. Beim Stehen trübt sich die anfangs klare Flüssigkeit allmählich, setzt aber kein Harz ab, sondern lichtgraue Flocken des Eisensalzes, die sofort und in gröfserer Menge entstehen beim Erwärmen. Die Harzabscheidung rührte also wohl von Verunreinigung der Säure her.

Salpetersäure wird wohl kaum als charakteristisches Rea-

gens gelten können. Hydroparacumarsäure bildet eben damit leicht Nitrosubstitutionsproducte wie alle Oxysäuren und wird weiter unten näher auf das diesbezügliche Verhalten eingegangen werden.

Als im Benzolkern hydroxylirte Verbindung giebt die Hydroparacumarsäure mit salpetriger Säure die Phenolreaction. Uebergiefst man die gepulverte Säure mit etwas concentrirter Schwefelsäure, so löst sie sich allmählich unter schwacher vorübergehender Rothfärbung. Fügt man nun eine Spur Natriumnitrit zu, so entsteht eine tief braunrothe Färbung. Beim Verdünnen mit Wasser in tief goldgelb übergehend, wird dieselbe beim Erwärmen rein grün.

Mit Millon's Reagens auf Eiweifskörper zeigt sie dieselbe Reaction wie Tyrosin, welche Reaction also gleichfalls auf dem Vorhandensein einer Hydroxylgruppe im Benzolkern beruht. Eine wässerige Lösung der Säure wird tropfenweise mit möglichst neutraler Lösung von Quecksilbernitrat versetzt. In der Kälte bleibt die Lösung klar, beim Kochen aber scheidet sich ein weifser Niederschlag (bei nicht ganz neutraler Quecksilberlösung blafs rosa) ab. Hat man nun in einem Reagensglase voll Wasser einige Tropfen rauchender Salpetersäure nebst einem Körnchen Natriumnitrit gelöst und fügt von dieser Lösung einige Tropfen zu, so tritt tiefrothe Färbung (bei verdünnteren Lösungen fleischfarben) ein und ebenso färbt sich der Niederschlag dunkelroth. Beim Abkühlen nach dem Aufkochen wird die Flüssigkeit über dem dunkelrothen Niederschlag farblos.

Bezüglich des Verhaltens gegen alkalische Kupferlösung (Fehling'sche Lösung) sind die Angaben von Hlasiwetz und von Glaser und Buchanan unrichtig. Die Fehling'sche Lösung wird durch Hydroparacumarsäure nicht reducirt.

Salze der Säure wurden bereits von Hlasiwetz und von Baumann dargestellt.

Das *Ammonsalz* ist sehr leicht löslich in Wasser und giebt beim Verdunsten der wässerigen Lösung strahlige, farblose Krystalle.

Das *Kupfersalz* bildet schöne blaugrüne Prismen.

Das *Silbersalz* fällt direct aus der wässerigen Lösung der Säure auf Zusatz von salpetersaurem Silber. Der Niederschlag hat amorphes Aussehen, unter dem Mikroskop erscheint er als Haufwerk feiner Nadeln. Das Salz färbt sich schwach am Licht und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Die wässerige Lösung schwärzt sich am Licht.

	Berechnet für $HO.C_6H_4.CH_2.CH_2.COOAg$	Gefunden
Ag	39,56	39,33.

Der *Aethyläther*, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung oder aus dem Silbersalz durch Erhitzen mit Jodäthyl im geschlossenen Rohr auf 100° erhalten, ist ein ziemlich dickes Oel, mit dem Geruch nach Rhabarber.

Das *Amid* entsteht aus diesem Aether bei längerem Stehen mit Ammoniak in verschlossenem Gefäfs. Es scheidet sich dabei in schwach gefärbten, sehr charakteristisch verwachsenen Krystallnadelbüscheln ab, die in Wasser beim Erwärmen leicht löslich sind. Es sublimirt theilweise in der Hitze und zersetzt sich dann unter Ammoniakentwicklung.

Einwirkung von Brom.

Dibromhydroparacumarsäure.

Hlasiwetz erwähnt, dafs Bromwasser in einer wässerigen Lösung von Hydroparacumarsäure eine milchige Trübung erzeuge.

5 g Hydroparacumarsäure wurden in ungefähr der 60-fachen Menge Wasser unter Erwärmen gelöst, abgekühlt, auf Eis gestellt und Bromwasser zugegeben. Die durch die ersten Tropfen erzeugte milchige Trübung verschwindet sogleich

wieder. Bei Zusatz von mehr Bromwasser bleibt und mehrt sich dieselbe; aufserdem bilden sich gelbliche harzige Abscheidungen, die indefs bei noch gröfserer Verdünnung fast völlig vermieden werden können. Bromwasser wurde so lange zugegeben, bis durch Ueberschufs Gelbfärbung eintrat; nachdem dieser Ueberschufs durch schweflige Säure weggenommen war, wurde möglichst rasch von den harzigen Abscheidungen abgegossen. Nach wenigen Minuten schon scheidet sich das Bromproduct in voluminösen weifsen Flocken ab, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen. Dieses Bromproduct löst sich in Wasser auch beim Kochen nur schwer, schmilzt dabei unter Wasser und scheidet sich wieder in grofsen, aus feinen Nadeln bestehenden Flocken ab. Leicht löst es sich in Alkohol und krystallisirt daraus bei langsamem Verdunsten in wohlausgebildeten prismatischen Krystallen. Eisessig löst schon in der Kälte sehr leicht und versetzt man die heifse Lösung in Eisessig mit Wasser, so erhält man die Dibromhydroparacumarsäure beim Abkühlen in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 107 bis 108°.

0,1922 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,0484 H_2O und 0,2358 CO_2.

	Berechnet für $OH.C_6H_2.Br_2.CH_2.CH_2.COOH$	Gefunden
C	33,33	33,45
H	2,46	2,75.

Dasselbe Dibromid entsteht, wenn man die fein gepulverte Säure in einem Kölbchen mit Schwefelkohlenstoff übergiefst und Brom im Ueberschufs zugiebt (etwas über die doppelte Gewichtsmenge der angewandten Säure). Nach mehrtägigem Stehen wird der Schwefelkohlenstoff nebst dem überschüssigen Brom abgedunstet und das Bromproduct als farbloses Pulver erhalten, welches aus Essigsäure krystallisirt denselben Schmelzpunkt des in obiger Weise erhaltenen zeigt.

Bezüglich der Constitution dieses Bromderivats der Hydro-

paracumarsäure darf wohl mit grofser Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dafs die beiden Bromatome in die Orthostellung zum Hydroxyl eingetreten sind, wofür auch die in der leichten Bildung neutraler Salze sich documentirende Verstärkung der sauren Eigenschaft des Hydroxylwasserstoffs spricht. Um näheren Aufschlufs darüber zu erhalten, wurde der Versuch gemacht, mittelst concentrirter Salpetersäure das Brom herauszunehmen und durch NO_2 zu substituiren, wie dies v. Gorup-Besanez*) beim Dibromtyrosin gelungen. Der Versuch hatte indefs nicht den gewünschten Erfolg und gelang es so nicht, zu dem entsprechenden Dinitrosubstitutionsproduct zu gelangen, für welches diese Constitution weiter unten nachgewiesen wird. Concentrirte Salpetersäure löst die Dibromhydroparacumarsäure und scheidet sie, auch nach gelindem Erwärmen, auf Zusatz von Wasser unverändert wieder ab. Stärkeres Erhitzen bewirkt völlige Zersetzung bei Zusatz von salpetersaurem Silber unter Abscheidung von Bromsilber und kann so leicht der ganze Bromgehalt in Form von Bromsilber erhalten werden.

Neutrale Salze.

Die neutralen Salze der Dibromhydroparacumarsäure mit Alkalien und alkalischen Erden sind leicht, die der Schwermetalle dagegen sehr schwer löslich in Wasser. Sie werden am besten erhalten mit Hülfe des Ammoniaksalzes.

Das *Ammoniaksalz*, $NH_4O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COONH_4$, stellt man am zweckmäfsigsten dar durch Lösen der Säure in wenig heifsem Alkohol, worin sie ja sehr leicht löslich, und Zugabe von Ammoniak. Das Ammoniaksalz krystallisirt sofort in farblosen Nadeln aus, während beim Eindampfen der wässerigen Lösung der Säure in Ammoniak unter Dunkelfärbung theilweise Zersetzung eintritt.

*) Ann. Chem. **125**, 286.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet für $NH_4O . C_6H_2Br_2 . CH_2 . CH_2 . COONH_4$	Gefunden
N	7,82	7,46.

Das *Silbersalz,* $AgO . C_6H_2Br_2 . CH_2 . CH_2 . COOAg$, wird aus der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes, nicht der Säure selbst, durch salpetersaures Silber als farbloser amorpher, am Licht sich dunkelfärbender Niederschlag erhalten, der auch in kochendem Wasser nur sehr wenig Löslichkeit zeigt. Mit ganz verdünnter Salpetersäure schon scheidet sich in der Hitze das Brom mit dem Silber als Bromsilber ab, durch längeres Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird alles Brom in Form von Bromsilber erhalten.

0,2434 g gaben 0,1670 Bromsilber, entsprechend 0,0710 Br.
0,1717 g „ 0,0218 H_2O und 0,1282 CO_2.

	Berechnet für $AgO . C_6H_2Br_2 . CH_2 . CH_2 . COOAg$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	20,07	—	20,36
H	1,11	—	1,39
Br	29,72	29,17	—

Das *Kupfersalz* fällt aus selbst sehr verdünnten Lösungen des Ammoniaksalzes und der Säure selbst als schmutziggelber, amorpher Niederschlag.

Essigsaures Blei giebt mit der Lösung des Ammonsalzes ein farbloses amorphes, auch in kochendem Wasser nahezu unlösliches Bleisalz,

Eisenchlorid einen schmutziggrauen amorphen Niederschlag, beim Kochen theilweise mit gelber Farbe löslich.

Einwirkung von Salpetersäure.

Wie alle Oxysäuren, besonders die Phenolsäuren, so zeigt auch die Hydroparacumarsäure grofse Neigung Nitrosubstitutionsproducte zu bilden. Beim Eintragen der gepulverten Säure in reine concentrirte Salpetersäure bildet sich sofort die Dinitrosäure. Um nur ein einfach nitrirtes Product zu

erhalten, bedarf es besonderer Verdünnung der Salpetersäure. Bei Anwendung concentrirter Säure erhält man ein Gemisch von einfach und zweifach nitrirter Substanz selbst in dem Fall, wo durch gute Kühlung dafür gesorgt wird, dafs die Temperatur während des Nitrirungsprocesses 0^0 nicht überschreitet. Bei den nicht wesentlich verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen beider Körper ist deren Trennung durch fractionirte Krystallisation kaum möglich.

Dinitrohydroparacumarsäure.

Zur Darstellung des Dinitrosubstitutionsproducts trägt man fein gepulverte Hydroparacumarsäure in die zehnfache Gewichtsmenge reiner concentrirter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 und von gewöhnlicher Temperatur. Hierbei löst sich die Säure unter gelbrother Färbung und kann man mit dem Eintragen rasch vorgehen. Sollte bei der Operation die Temperatur bis zur Gasentwicklung sich steigern, so kühle man mit Eis. Zweckmäfsiger erscheint es, die zur Nitrirung in Verwendung kommende Salpetersäure gleich in eine gröfsere Schale mit Wasser zu stellen. Ein zu hoch Steigen der Temperatur wird hierdurch vermieden und die Ausbeute an Dinitrosäure die günstigste. Nach beendigtem Eintragen beginnt alsbald die Krystallisation und das Ganze erstarrt zu einem Krystallbrei. Zur vollständigeren Abscheidung des Nitroproducts giefst man in ein mehrfaches Volumen Wasser.

Mit viel heifsem Wasser, etwa der hundertfachen Menge, in Lösung gebracht, krystallisirt aus der gelbrothen Flüssigkeit schon in Bälde die Dinitrosäure in schönen, oft mehrere Centimeter langen Krystallaggregaten von sehr charakteristischem Aussehen, kammförmig gezahnt oder in farnkrautähnlichen Blättern. Ueberhaupt zeigt die Säure grofses Krystallisationsvermögen und krystallisirt schon in geringen Mengen und aus verdünnten Lösungen in den charakteristischen farn-

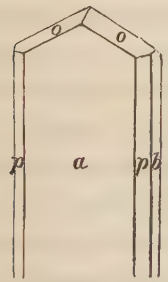
krautartigen Blättern von gelber Farbe mit starkem Glanze. Nach einmaligem Umkrystallisiren bleibt der Schmelzpunkt constant 137,5°.

Die Dinitrohydroparacumarsäure ist in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich, noch weniger in säurehaltigem. Aus der wässerigen Lösung wird sie durch Säuren in blafsgelben krystallinischen Flocken abgeschieden. Auch in heifsem Wasser löst sie sich nur in kleinen Quantitäten und färbt diese Lösung Haut, Gewebe und andere damit in Berührung kommende Gegenstände dauernd und so intensiv gelb wie Pikrinsäure.

Alkohol löst die Säure rasch und leicht beim Erwärmen, ebenso Essigsäure und besonders Eisessig. Aus der Lösung in Essigsäure scheidet sie sich in mehrere Centimeter langen und bis zu $^1/_2$ Centimeter breiten, flachen, schief abgeschnittenen Krystallen ab, ohne deutlich ausgebildete Flächen, aus Eisessig in wohlausgebildeten flachprismatischen Krystallen mit starkglänzenden Flächen.

Trocken erhitzt schmilzt sie zunächst, färbt sich dunkel und verpufft ziemlich heftig und unter Feuererscheinung.

Die aus Eisessig erhaltenen Krystalle hatte Herr Prof. Dr. Carl Haushofer die Güte zu messen :



Krystallsystem : rhombisch.

a : b : c = 0,9478 : 1 : 0,5429.

Flachprismatische Krystalle, an welchen die Flächen $\infty\bar{P}\infty$ (a), ∞P (p) und $\breve{P}\frac{1}{3}$ (o) vorherrschen; untergeordnet fanden sich noch $\infty\breve{P}\infty$ (b) und die Brachypyramiden $\breve{P}\frac{1}{3}$ und $\breve{P}2$.

Unvollkommen spaltbar nach 0P.

	Gemessen	Berechnet
$\infty\bar{P}\infty : \infty P$	= *136°32′	—
$\infty\bar{P}\infty : \breve{P}\frac{1}{3}$	= *122°11′	—
$\breve{P}\frac{1}{3} : \breve{P}\frac{1}{3}$	= 132°15′	132°22′ (vordere Polkante)
$\infty\bar{P}\infty : P\frac{1}{3}$	= 110°0′	109°47′
$\infty\bar{P}\infty : \breve{P}2$	= 104°0′	104°8′.

Die Säure krystallisirt wasserfrei.

0,324 g bei 100° getrocknet gaben 0,502 CO_2 und 0,100 H_2O.

0,216 g gaben 0,065 H_2O, CO_2 ging verloren.

0,284 g gaben 27,5 cbcm N von 8,5° bei 718 mm.

	Berechnet für $OH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_2.CH_2.COOH$	Gefunden I.	II.	III.
C	42,19	42,28	—	—
H	3,12	3,39	3,24	—
N	10,94	—	—	10,99.

Um Aufschlufs zu erhalten über die Constitution der Verbindung resp. die Stellung der Nitrogruppen im Benzolkern wurde die Dinitrosäure der Reduction mit Zinn und Salzsäure unterworfen. Nach gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad tritt ziemlich heftige Reaction ein unter starker Wärmeentwicklung, bis die Nitrosäure vollständig in Lösung gegangen ist. Man unterstütze nun die Reaction durch Erwärmen, bis alles Zinn gelöst. Beim Abkühlen krystallisirt das Zinndoppelsalz der chlorwasserstoffsauren Diamidohydroparacumarsäure aus concentrirter Lösung in Nadeln, aus weniger concentrirter in farblosen, wohlausgebildeten, prismatischen Krystallen von beträchtlicher Gröfse; es ist leicht löslich in Wasser. Die heifse wässerige Lösung desselben wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, der Niederschlag von Schwefelzinn mit Wasser ausgekocht und so zwei Flüssigkeiten erhalten, aus denen sich bei vorsichtigem Eindampfen auf ein sehr kleines Volumen, wobei grünliche und braune Färbungen eintraten, ein blätterig-krystallinisches salzsaures Salz der Diamidosäure abschied. Die freie Säure hieraus darzustellen gelang nicht.

Ein Hydrocarbostyrilderivat, ein inneres Anhydrid hatte sich also bei der Reduction nicht gebildet und befindet sich also auch wohl keine der beiden Nitrogruppen in der Orthostellung zur Seitenkette. Möglich ist also nur noch Metastellung der Nitrogruppen zur Seitenkette, resp. Orthostellung zum Hydroxyl, was auch durch die Ueberführung der Dinitrosäure in Dinitromethylhydroparacumarsäure und Oxydation derselben zu Dinitroanissäure seine Bestätigung finden soll.

Salze und Aether.

Durch ihre Salze und Aether charakterisirt sich die Dinitrohydroparacumarsäure als eine ausgesprochen zweibasische Säure, wenn sie auch mit den einbasischen noch das gemein hat, beim Aetherificiren mit Chlorwasserstoff nur Monoäther zu geben. Das stark ausgeprägte carboxylähnliche Verhalten des Hydroxyls hat seinen Grund in den beiden benachbarten Nitrogruppen, wie ja auch das Trinitrophenol eine ausgesprochene Säure ist. Uebrigens zeigt das neutrale Ammonsalz keine Beständigkeit und geht schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Stehen an der Luft, rascher beim Erwärmen unter Abgabe von Ammoniak in das saure Salz über.

Die Säure bildet zwei Reihen von Salzen, *saure* und *neutrale*, wovon die ersteren noch die Eigenschaften einer starken Säure besitzen, indem sie aus kohlensauren Salzen die Kohlensäure frei machen.

Ebenso bildet sie zwei Reihen von Aethern, deren eine durch Einwirkung von Salzsäuregas auf die alkoholische Lösung der Säure dargestellt, denselben Säurecharakter zeigt wie die sauren Salze. Die neutralen Aether erhält man am zweckmäfsigsten durch Behandeln der Silbersalze der sauren Aether im trockenen Zustand mit Alkyljodid.

Die Aether sind schwächer gefärbt als die Säure, die Salze dagegen besitzen intensivere Farbe und variiren darin von gelb bis roth. Beide verpuffen beim Erhitzen, doch weniger heftig als die Säure selbst.

Welches Wasserstoffatom, ob das des Carboxyls oder das des Hydroxyls bei den sauren Salzen durch Metall substituirt ist, wurde durch das saure Silbersalz festgestellt und das an sich schon Wahrscheinlichste, dafs das Metall sich im Carboxyl befindet, bestätigt. Dieses Salz wird nämlich durch Jodmethyl in den sauren, durch Aetherificiren mit Salzsäuregas entstehenden Aether übergeführt, der nachgewiesenermafsen das Alkoholradical im Carboxyl enthält, dem also die stärkere Acidität, wie auch zu erwarten, zukommt.

Die *sauren Salze* stellt man am zweckmäfsigsten mit Hülfe des sauren Ammoniaksalzes dar.

Das *saure Ammoniaksalz,* $OH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_2.CH_2.COONH_4$, erhält man durch Abdampfen der Säure mit Ammoniak zur Trockne, oder man löst die Dinitrosäure in Alkohol und versetzt diese alkoholische Lösung mit Ammoniak. Dabei scheidet sich das *neutrale* Salz in gelbrothen Flocken aus, die bald krystallinisch werden. Zusatz von Aether, in welchem es fast unlöslich, bewirkt ziemlich vollständige Abscheidung. Beim Trocknen an der Luft oder im Exsiccator verliert dieses neutrale Salz Ammoniak und geht vollständig in das saure Salz über.

In Wasser sehr leicht und mit intensiv rother Farbe löslich, krystallisirt es nur aus sehr concentrirten Lösungen in rothgelben Nadeln, schöner beim Vermischen der wässerigen Lösung mit Alkohol oder aus Alkohol selbst. Die zarten langen Nadeln verfilzen leicht auf dem Filter; sie schmelzen unter Braunfärbung und Gasentwicklung bei 230°.

0,1756 g bei 100° getrocknet gaben 0,2525 CO_2 und 0,0708 H_2O.
0,1473 g (aus neutralem Salz nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator) gaben 0,2134 CO_2 und 0,0634 H_2O.
0,1252 g gaben 16,6 cbcm N bei 16° und 756,5 mm.

	Berechnet für $OH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_2.CH_2.COONH_4$	Gefunden I.	II.	III.
C	39,56	39,21	39,51	—
H	4,02	4,44	4,75	—
N	15,38	—	—	15,37.

Das *Baryumsalz* krystallisirt aus Wasser in kleinen orangegelben, warzenförmig gruppirten Nadeln.

Das *Kalksalz* ist am schönsten und krystallisirt bei Zusatz von Chlorcalcium zu der nicht zu concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes in schönen, rothgelben, prismatischen Krystallen.

Das *Eisensalz* bildet licht rothbraune, amorphe Flocken.

Das *Bleisalz* citronengelbe, mikroskopische Nadeln, die auch in kochendem Wasser kaum löslich sind.

Essigsaures Kupfer erzeugt in der Lösung des Ammoniaksalzes einen hellgelben Niederschlag, der allmählich, rasch beim Erwärmen, braungelb wird.

Das *Silbersalz*, $HO.C_6H_2(NO_2)_2CH_2.CH_2.COOAg$, wird aus der Lösung des Ammoniaksalzes durch salpetersaures Silber in rothgelben Flocken gefällt, die rasch krystallinische Structur annehmen. Aus Wasser, in dem es beim Kochen ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt es in schönen, glänzenden, büschelförmig gruppirten Nadeln von rothgelber Farbe.

Der Versuch, dieses Salz mittelst der berechneten Menge frisch gefällten kohlensauren Silbers darzustellen, gelang nicht. Zum Theil bildet sich dasselbe, doch entsteht auch das neutrale Salz und bleibt freie Säure. Der Versuch wurde mehrmals mit gleichem Erfolg gemacht.

0,2011 g gaben 0,0782 AgCl, entsprechend 0,0588 Ag.

	Berechnet für $HO.C_6H_2(NO_2)_2CH_2.CH_2.COOAg$	Gefunden
Ag	29,75	29,23.

Durch Ueberführen dieses Silbersalzes in den Monoäther wurde, wie schon bemerkt, nachgewiesen, dafs das Silber in diesem sauren Salz den Wasserstoff des Carboxyls vertritt.

Das trockene Silbersalz reagirt mit Jodmethyl auch beim Erwärmen auf dem Wasserbad und am Rückflufskühler nicht. Es wurde daher unter Zusatz von absolutem Alkohol einige Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Das Silbersalz war nun unter Abscheidung von Jodsilber zersetzt, doch zeigte sich, dafs nicht der Methyläther, sondern durch eine Umsetzung der in gelben Blättern vom Schmelzpunkt 74° krystallisirende Aethyläther sich gebildet hatte, dessen Constitution später erörtert werden wird.

Die *neutralen Salze* kann man erhalten mit Hülfe des rasch zu verwendenden Ammoniaksalzes, oder direct durch Wechselzersetzung mittelst der kohlensauren Salze.

Das *neutrale Ammoniaksalz*, $NH_4O.C_6H_2(NO_2)_2CH_2.CH_2.COONH_4$, fällt, wie schon oben angeführt, aus der alkoholischen Lösung der Säure auf Zusatz von Ammoniak in gelben Nadeln, die mit Aetheralkohol gewaschen und rasch getrocknet werden müssen.

0,1988 g gaben 32,8 cbcm N bei 15,5° und 752,6 mm.

	Berechnet für $NH_4.O.C_6H_2(NO_2)_2CH_2.CH_2.COONH_4$	Gefunden
N	19,31	19,07.

Nach eintägigem Stehen im Exsiccator wurden 18,2 und nach zweitägigem Stehen nur noch 16,51 pC. N erhalten.

Das *neutrale Silbersalz*, $AgO.C_6H_2(NO_2)_2CH_2.CH_2.COOAg$, wurde erhalten durch Kochen einer wässerigen Lösung der Säure mit einem Ueberschufs der berechneten Menge frisch gefällten kohlensauren Silbers. Aus der heifs filtrirten Lösung scheidet sich das Salz rasch in kugelig gruppirten, dunkelrothen Nadeln aus. Es ist in Wasser schwerer löslich und viel dunkler gefärbt als das saure Silbersalz. In Alkohol löst es sich noch viel weniger.

0,2935 g bei 120° getrocknet gaben 0,1768 AgCl, entsprechend 0,1330 Ag.

	Berechnet für $AgO.C_6H_2(NO_2)_2CH_2.CH_2.COOAg$	Gefunden
Ag	45,95	45,31.

Mit Hülfe dieses neutralen Silbersalzes nun kann man zu den neutralen Aethern gelangen. Das trockene Salz mit Jodäthyl übergossen, reagirt schon nach wenigen Augenblicken unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und Abscheidung von Jodsilber. Ein Erwärmen ist nicht mehr nöthig; durch Abdestilliren des überschüssigen Jodäthyls wird die Umsetzung völlig zu Ende gebracht. Man kocht nun mit Alkohol aus, dampft die alkoholischen Auszüge etwas ein und scheidet den Aether durch Eintragen in Wasser ab. Auf Zusatz von kohlensaurem Natron zeigte sich nur ganz geringe Gelbfärbung, herrührend von Spuren des sauren Aethers.

Der abgeschiedene farblose Aether wird aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisirt und so in flachen farblosen Nadeln oder Blättern erhalten vom Schmelzpunkt 49 bis 50°, dem Schmelzpunkt des Diäthyläthers.

Uebrigens wurde zur Darstellung der neutralen Aether ein anderer Weg gewählt. Es wurden zuerst die sauren Aether dargestellt mittelst Salzsäuregas und die Silbersalze dieser letzteren mit Jodmethyl resp. Jodäthyl zersetzt.

Die *sauren Aether* bilden sich, wie bereits erwähnt, auf die gewöhnliche Weise beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholischen Lösungen der Säure. Nach dem Ausfällen mit Wasser werden sie durch Umkrystallisiren sofort rein erhalten.

Der *Methyläther*, $HO.C_6H_2(NO_2)_2CH_2.CH_2.COOCH_3$, aus der Lösung der Säure in Methylalkohol erhalten, ist in reinem Zustand fast farblos, ertheilt aber den Lösungsmitteln stets hellgelbe Farbe. In Alkohol löst er sich beim Erwärmen leicht und krystallisirt daraus in feinen Nadeln. Wasser löst

ihn in der Kälte gar nicht und auch beim Erhitzen nur sehr schwer. Diese wässerige Lösung setzt ihn beim Erkalten in langen, farblosen, spröden Nadeln ab. Am schönsten krystallisirt er aus einer Mischung von Alkohol und Wasser. Die so erhaltenen mehrere Centimeter langen farblosen Nadeln schmelzen bei 87°. Nach Abgiefsen der Mutterlauge müssen dieselben sofort einigemal mit Wasser abgewaschen werden, andernfalls sie sich an der Luft rasch gelbroth färben. Bei längerem Aufbewahren färbt sich übrigens der Aether gleichwohl gelb. Als charakteristisch ist diese Färbung jedoch nicht anzusehen, da viele Nitroverbindungen diese Eigenschaft zeigen; vielleicht beruht sie auch auf theilweiser Verseifung des Aethers.

0,1827 g gaben 0,2958 CO_2 und 0,0655 H_2O.

	Berechnet für $HO.C_6H_2(NO_2)_2CH_2.CH_2.COOCH_3$	Gefunden
C	44,44	44,17
H	3,70	3,99.

Der *Aethyläther*, $HO.C_6H_2(NO_2)_2CH_2.CH_2.COOC_2H_5$, auf gleiche Weise mittelst Aethylalkohol dargestellt, ist gelb gefärbt, in Alkohol leichter löslich als der vorige und krystallisirt daraus in citronengelben, blätterigen Krystallformen mit starkem Glanz, langsam abgeschieden in wohlausgebildeten, sechsseitigen, dünnen Tafeln. In kaltem Wasser fast unlöslich, löst er sich auch in kochendem nur äufserst schwierig, schwieriger als der Methyläther. Er färbt wie die Säure gelb und wird beim Aufbewahren gleichfalls zum Theil dunkler gelb. Sein Schmelzpunkt liegt bei 74 bis 75°.

0,1953 g gaben 0,3313 CO_2 und 0,0776 H_2O.

	Berechnet für $HO.C_6H_2(NO_2)_2CH_2.CH_2.COOC_2H_5$	Gefunden
C	46,47	46,23
H	4,22	4,40.

Beide Aether zeigen noch das Verhalten einer Säure. In kohlensaurem Natron lösen sie sich unter Kohlensäureentwick-

lung. Aus der rothen Lösung werden sie durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Aetzende Alkalien verseifen sie in der Wärme rasch; die so erhaltene Säure zeigt aber schmutziggelbe Farbe, was bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure, Eisessig und Wasser in gleichem Volumverhältnifs zur Verseifung nicht der Fall.

Um auch den Phenolwasserstoff zu ätherificiren und so die neutralen Aether zu erhalten, wurden die sauren Aether in die entsprechenden Silbersalze verwandelt. Denn während die nicht nitrirten Oxysäuren leicht durch Erhitzen der Monoäther mit der berechneten Menge Kalihydrat und Alkoholjodid unter Zusatz von Alkohol im zugeschmolzenen Rohr in die neutralen Aether übergeführt werden können, tritt unter diesen Umständen bei Nitroxysäuren unter dem Einflufs des Kali's Zersetzung ein. Die Silbersalze der sauren Aether aber setzen sich mit den Alkoholjodiden rasch und quantitativ in die neutralen Aether um.

Das *Silbersalz des Methyläthers*, $AgO.C_6H_2(NO_2)_2CH_2.CH_2.COOCH_3$, kann man aus dem Kalisalz desselben darstellen durch Wechselzersetzung mit salpetersaurem Silber. Zweckmäfsiger und schneller gelangt man zum Ziel bei Anwendung von frisch gefälltem, gut ausgewaschenem kohlensaurem Silber.

Das Verfahren hierbei ist am besten Folgendes : Da der Monoäther unter Wasser schmilzt und dann nur sehr schwer und in grofsen Quantitäten Wasser sich löst, so bringe man denselben zuvor in Portionen von 5 bis 6 g mittelst Alkohol in Lösung unter Erwärmen und trage diese Lösung dann vorsichtig in nahe ans Sieden erhitztes Wasser ein; Wasser und Alkohol etwa im Verhältnifs von 3 : 1. Der Aether bleibt nun in Lösung und man giebt das kohlensaure Silber in kleinem Ueberschufs über die berechnete Menge zu. Sofort beginnt die Kohlensäurentwicklung; man führt die Reaction

durch gelindes Erwärmen zu Ende, was nach 10 bis 15 Minuten geschehen, und filtrirt nun die intensiv rothe Lösung von dem überschüssigen Silbercarbonat heifs ab.

Das Silbersalz krystallisirt in Bälde aus der wässerig-alkoholischen Lösung in zarten, verzweigten, zu grofsen Kugeln von schwammartigem Aussehen gruppirten Nadeln von zinnoberrother Farbe. Durch Eindampfen der Mutterlaugen erhält man noch beträchtliche Mengen. Wie aus seiner Darstellung hervorgeht, ist es also in Wasser wie in Alkohol ziemlich leicht löslich.

0,1301 g gaben 0,1508 CO_2 und 0,0306 H_2O.

	Berechnet für $AgO.C_6H_2(NO_2)_2CH_2.CH_2.COOCH_3$	Gefunden
C	31,83	31,59
H	2,38	2,61.

Das *Silbersalz des Aethyläthers*, $AgO.C_6H_2(NO_2)_2CH_2.CH_2.COOC_2H_5$, wird in derselben Weise dargestellt wie das vorige, mittelst frisch gefälltem kohlensauren Silber. Es krystallisirt schöner als jenes in dunkelrothen, gut ausgebildeten, verzweigten Nadeln, welche zu Büscheln oder Kugeln gruppirt sind von oft mehreren Centimetern Durchmesser. Seine Farbe ist dunkler, seine Löslichkeitsverhältnisse in Wasser und Alkohol so ziemlich dieselben wie die des Silbersalzes des Methyläthers.

0,3065 g lufttrocken gaben 0,1095 AgCl, entsprechend 0,0824 Ag.

	Berechnet für $AgO.C_6H_2(NO_2)_2CH_2.CH_2.COOC_2H_5$	Gefunden
Ag	27,62	26,88.

Es soll nun noch der Beweis geführt werden, dafs den vorstehend beschriebenen sauren Aethern (und deren Silbersalze) die angenommene Constitution wirklich zukommt, und nicht etwa der Wasserstoff des Phenolhydroxyls durch das Alkoholradical vertreten ist.

Diese an und für sich schon wahrscheinlichere Constitution

wird bewiesen durch das Verhalten der Aether gegen Ammoniak.

H. Salkowski*) hat nämlich für eine Anzahl mehrfach nitrirter Benzolderivate, welche an Stelle eines Benzolwasserstoffs die Gruppen OCH_3 oder OC_2H_5 enthalten, den Nachweis geliefert, dafs dieselben bei Einwirkung von Ammoniak die Aethoxylgruppen gegen Amid NH_2 austauschen. Enthalten diese Körper zugleich die Aethergruppen $COOCH_3$ oder $COOC_2H_5$, so werden diese von Ammoniak entweder gar nicht angegriffen, oder es entsteht das betreffende Ammoniaksalz, nie aber das Säureamid oder gar ein Diamidokörper.

Bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak bleiben die Aethergruppen $COOCH_3$ resp. $COOC_2H_5$ völlig intact und findet nur die Substitution von OCH_3 resp. OC_2H_5 durch NH_2 statt.

Behandelt man nun die fraglichen Aether mit alkoholischem Ammoniak in der Hitze, so erhält man schön krystallisirende Verbindungen, die Ammonsalze der Aether, aus denen Säuren wieder die unveränderten Aether abscheiden.

Bei Anwendung von wässerigem Ammoniak und längerem Erhitzen tritt zum kleinen Theil Verseifung ein unter Bildung von dinitrosaurem Ammoniak.

Die Constitution der Aether ist also die angenommene, wofür später noch weitere Belege beigebracht werden durch den Methyläthyläther und den Dimethyläther, ersterer aus dem Silbersalz des Aethyläthers, letzterer aus dem des Methyläthers durch jedesmaliges Behandeln mit Jodmethyl erhalten. Beide geben beim Verseifen mit Eisessig, concentrirter Schwefelsäure und Wasser die Dinitromethylhydroparacumarsäure.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **4**, 870, 873; **5**, 872; **6**, 139.

Die *neutralen Aether* nun bilden sich aus den oben beschriebenen Silbersalzen leicht beim Behandeln mit Alkoholjodiden.

Dimethyläther, $CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2CH_2.CH_2.COOCH_3$. — Das trockene Silbersalz des Methyläthers wird in einem Kölbchen mit Jodmethyl übergossen. Nach wenigen Augenblicken beginnt unter lebhafter Erwärmung die Zersetzung und ist es nun geboten mit Wasser zu kühlen, um Verlust von Jodmethyl zu vermeiden. Erwärmen am aufgerichteten Kühler ist nicht mehr nöthig. Nach Abdestilliren des überschüssigen Jodmethyls trennt man den gebildeten Aether vom Jodsilber durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol, dampft die alkoholischen Auszüge etwas ein und gießt in Wasser. Zweckmäßig setzt man letzterem etwas Alkali zu, um etwa vorhandene Spuren von saurem Aether in Lösung zu halten. Der so abgeschiedene Dimethyläther ist farblos und rein. In Alkohol löst er sich beim Erwärmen leicht, er krystallisirt daraus auf Zusatz von etwas Wasser in langen, farblosen, gestreiften, prismatischen Nadeln, ähnlich dem Harnstoff. Schmelzpunkt 53°.

0,1319 g gaben 0,2231 CO_2 und 0,0535 H_2O.

	Berechnet für $CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2CH_2.CH_2.COOCH_3$	Gefunden
C	46,47	46,09
H	4,22	4,47.

Der *Methyläthyläther*, $CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2CH_2.CH_2.COOC_2H_5$, aus dem trockenen Silbersalz des Aethyläthers mittelst Jodmethyl wie der vorige erhalten. Er ist in alkalihaltigem Wasser abgeschieden farblos, löst sich in Alkohol schwerer als der vorige mit schwach gelber Farbe und krystallisirt daraus in farblosen, glänzenden Nadeln. In Wasser ist er nur äufserst wenig löslich. Aus einer heifsen, mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung krystallisirt der Aether beim Abkühlen am schönsten in langen, spröden, glänzenden Nadeln

vom Schmelzpunkt 71°, im äufseren Habitus dem Monomethyläther sehr ähnlich.

0,2865 g gaben 0,5065 CO_2 und 0,1295 H_2O.

	Berechnet für $CH_3O \cdot C_6H_2(NO_2)_2CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$	Gefunden
C	48,32	48,20
H	4,69	5,02.

Aethylmethyläther, $C_2H_5O \cdot C_6H_2(NO_2)_2CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$.

Zersetzt man das trockene Silbersalz des Monomethyläthers mit Jodäthyl in der angegebenen Weise und gieſst die eingedampften alkoholischen Auszüge behufs Abscheidung und Reinigung in alkalihaltiges Wasser, so entsteht nur eine geringe Abscheidung und diese in Form eines Oels. Die von letzterem getrennte Flüssigkeit schied auf Zusatz von Schwefelsäure die später zu beschreibende Methyläthersäure der Dinitrohydroparacumarsäure ab. Der Aether hatte sich also zum gröfsten Theil in dem alkalihaltigen Wasser verseift, wohl deshalb, weil er in der flüssigen Form leichter angegriffen wird. Die ölige Abscheidung erstarrte erst nach längerer Zeit krystallinisch und beim Umkrystallisiren aus Alkohol setzte sich der Aether gleichfalls wieder in kleinen Oeltröpfchen ab. Erst auf Zusatz von Schwefelsäure wurde er zur Krystallisation gebracht.

Zur Vermeidung der flüssigen Abscheidung gieſst man die alkoholischen Auszüge auf Eis und kann dann nachträglich Alkali zur Reinigung zugeben. Der so erhaltene Aether krystallisirt aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in langen, farblosen, spröden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 36° liegt.

0,1550 g gaben 0,2733 CO_2 und 0,0681 H_2O.

	Berechnet für $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$	Gefunden
C	48,32	48,06
H	4,69	4,83.

Der *Diäthyläther*, $C_2H_5O \cdot C_6H_2(NO_2)_2CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, in gleicher Weise wie die bisherigen aus dem Silbersalz des Monoäthyläthers mittelst Jodäthyl erhalten, zeigt gleichfalls die Tendenz, sich ölig abzuscheiden, was in der oben erwähnten Weise vermieden werden kann. Er ist wie der vorige schon in kaltem Alkohol sehr leicht löslich und scheidet sich auf Zusatz von Wasser in farblosen, glänzenden, flachen Nadeln oder Blättern ab, die bei 49 bis 50° schmelzen.

Die beiden letzten neutralen Aether, welche das Aethoxyl im Benzolkern enthalten, zeigen nicht nur niedrigere Schmelzpunkte als die beiden ersten, welche Methoxyl an gleicher Stelle enthalten, sondern ihr äufserer Habitus ist auch ein von jenen verschiedener und kommt beiden die Tendenz zu, sich ölig abzuscheiden.

Die Analyse des Diäthyläthers ergab :

0,1603 g gaben 0,2923 CO_2 und 0,0766 H_2O.

	Berechnet für $C_2H_5O \cdot C_6H_2(NO_2)_2CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$	Gefunden
C	50,00	49,71
H	5,12	5,30.

Bei dem Versuch, von diesen Aethern durch Verseifung der Gruppen $COOCH_3$ resp. $COOC_2H_5$ zu den Aethersäuren zu gelangen, traten beim Eintragen in alkoholisches Kali prächtige und sehr intensive Blaufärbungen ein. Um daher anderweitiger Zersetzung zu entgehen, vor allem, um nicht auch die Gruppen OCH_3 und OC_2H_5 zu verseifen, wurde der Versuch mit gleichen Volumen Eisessig, concentrirter Schwefelsäure und Wasser gemacht.

Dinitromethylhydroparacumarsäure,
$CH_3O \cdot C_6H_2(NO_2)_2CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Dieses Homologe der Dinitroanissäure entsteht sowohl aus dem Methyläthyläther, als dem Dimethyläther. Man löst dieselben in heifsem Eisessig, giebt das gleiche Volumen

concentrirter Schwefelsäure im gleichen Volumen Wasser zu und erhitzt auf dem Wasserbad. Längeres Kochen auf freiem Feuer verseift auch die Methoxylgruppe im Benzolkern, unter Bildung von Dinitrosäure.

Verdünnt man nach dem Erhitzen mit Wasser, so krystallisirt beim Abkühlen die Aethersäure in farblosen, glänzenden, flachen, an den Enden zugespitzten, sehr charakteristisch gekreuzten oder sternförmig gruppirten Nadeln aus. Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich und auch in kochendem nur sehr schwer, wobei sie zuvor unter Wasser schmilzt. Dagegen löst sie sich leicht in Alkohol. Aus der mit Alkohol versetzten wässerigen Lösung krystallisirt sie in mehrere Centimeter langen, dünnen, farblosen, glänzenden Blättern mit gezahnten Rändern. Bei Vergrößerung erscheinen dieselben als Aggregate an und übereinander gelagerter, langgestreckter flacher Prismen.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren bleibt der Schmelzpunkt constant bei 124°.

0,2105 g bei 100° getrocknet gaben 0,3425 CO_2 und 0,0715 H_2O.

	Berechnet für $CH_3O \cdot C_6H_2(NO_2)_2CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	Gefunden
C	44,44	44,37
H	3,70	3,75.

Dinitroäthylhydroparacumarsäure,

$C_2H_5O \cdot C_6H_2(NO_2)_2CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

In gleicher Weise wie die vorige erhalten durch Verseifung des Diäthyläthers mittelst Eisessig, concentrirter Schwefelsäure und Wasser. Beim Verdünnen mit Wasser krystallisirt sie in farblosen flachen Nadeln aus.

Sie löst sich kaum in kaltem Wasser und auch in kochendem nur schwer, wobei sie gleich der vorigen unter Wasser zuerst schmilzt. In Alkohol ist sie leicht löslich. Aus Wasser unter Zusatz von Alkohol krystallisirt sie in

mehrere Centimeter langen, dünnen, farblosen Nadeln, die bei 126° schmelzen.

Die bei der Darstellung des Aethylmethyläthers (siehe oben) erhaltene Säure zeigte sich hiermit identisch. Letztere wurde analysirt.

0,2902 g bei 100° getrocknet gaben 0,4928 CO_2 und 0,1132 H_2O.

	Berechnet für $C_2H_5O \cdot C_6H_2(NO_2)_2CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	Gefunden
C	46,47	46,31
H	4,22	4,30.

Die *Salze* dieser beiden Säuren sind zumeist farblos, wie die oben beschriebenen Aether. Letztere können auch aus der Säure selbst erhalten werden auf die gewöhnliche Weise, durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung derselben. Die Gruppen OCH_3 und OC_2H_5 zeigen also hier viel gröfsere Beständigkeit, als es bei dem niederen Homologen, der Dinitroanissäure, der Fall. Bei dem Versuch, diese mittelst Salzsäuregas zu ätherificiren, erhielt nämlich Salkowski*) den Monoäther der Dinitroparaoxybenzoësäure; die Methylgruppe des Phenoläthers war also abgespalten worden.

Im Allgemeinen zeigen ja die Alkoholäther der Phenole resp. der Oxysäuren grofse Beständigkeit, besonders gegen Alkalien, was für sie besonders charakteristisch ist gegenüber den ätherificirten Carboxylgruppen, die bekanntlich durch Alkalien leicht verseift werden. Der Eintritt von Nitrogruppen in den Benzolkern ändert die Festigkeitsverhältnisse dieser Alkoholäther völlig. Ihre Beständigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Agentien wird eine viel geringere. Sie werden beweglicher, reactionsfähiger, welchen Einflufs mehrere Nitrogruppen auf andere, die Benzolwasserstoffatome substituirende Elemente oder Radicale stets ausüben.

---

*) Ann. Chem. **163**, 59.

Die beiden Aethersäuren der Dinitrohydroparacumarsäure nun werden durch ätzende Alkalien beim Erwärmen rasch unter Abspaltung der Aethergruppen in die Dinitrosäure zurückgeführt. Kohlensaure Alkalien bewirken dieselbe Zersetzung, doch viel langsamer.

Ammoniak giebt die bemerkenswertheste Reaction, indem es bekanntlich die Aethergruppen durch die Amidogruppe substituirt und so die weiter unten zu beschreibende Dinitroparaamidohydrozimmtsäure bildet.

Gegen die Einwirkung von Mineralsäuren zeigen dagegen die beiden Aethersäuren gröfsere Beständigkeit. Durch längeres Kochen damit wird indefs die Aethergruppe gleichfalls abgespalten und Dinitrosäure regenerirt.

Dieselbe Zersetzung wird auch erreicht durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 160°.

Oxydation mittelst Chromsäuremischung.

Die Stellung der Nitrogruppen in der Dinitrohydroparacumarsäure wurde schon durch die Reduction mit Zinn und Salzsäure ermittelt. Das hierbei erhaltene Resultat soll eine weitere Bestätigung erfahren durch die Ueberführung der Methyläthersäure in Dinitroanissäure.

Zunächst wurde der Oxydationsversuch mit dem Methyläthyläther gemacht. Mit der berechneten Menge chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhitzt, zeigte sich auch nach längerem Kochen nur schwache Grünfärbung und der Aether schied sich unverändert wieder ab. Die Aethylgruppe schützte also wohl die Seitenkette gegen den Eingriff des Sauerstoffs.

Wählt man dagegen die Methyläthersäure selbst, so findet die Oxydation ziemlich rasch statt. Das Product derselben erwies sich als *Dinitroanissäure,* die aus Wasser in schwachgelben, büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirte, welche

bei 180° schmolzen. Beim Eintragen in alkoholisches Kali entstand die charakteristische prachtvoll purpurviolette Färbung.

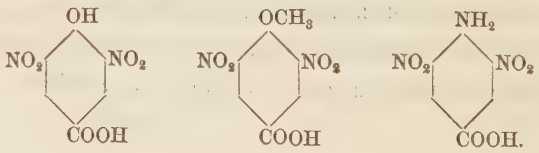
Des Weiteren wurde dieselbe constatirt durch die Ueberführung einerseits in Dinitroparaoxybenzoësäure, andererseits in Chrysanissäure.

Ein Theil wurde einige Zeit mit concentrirtem wässerigem Ammoniak erhitzt. Das Reactionsproduct erwies sich als *Chrysanissäure,* die aus Alkohol in glänzenden gelben Blättchen krystallisirte, welche den Schmelzpunkt 256 bis 257° zeigten und beim Eintragen in alkoholisches Kali sich tiefgrün, fast schwarz färbten.

Ein anderer Theil der Dinitroanissäure wurde mit Natronlauge erhitzt. Aus der tief rothgelben Lösung schied sich auf Zusatz von Salzsäure die *Dinitroparaoxybenzoësäure* in glänzenden hellgelben Blättchen ab. Unter dem Mikroskop erschienen dieselben als sehr regelmäfsig ausgebildete Rhomben. Aus Wasser umkrystallisirt bildeten sie zum Theil grofse Blätter aus an- und übereinander gelagerten Rhomben. Der Schmelzpunkt konnte nicht genau bestimmt werden; bei circa 230° trat unter Dunkelfärbung Zersetzung ein und die aufsteigenden Glasbläschen drängten die Substanz aus dem Capillarröhrchen.

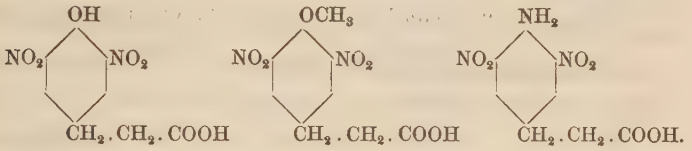
Die oben erhaltene Chrysanissäure entwickelte beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak und schied auf Zusatz von Säure dieselben rhombischen Blättchen der Dinitroparaoxybenzoësäure ab.

Die Constitution dieser Körper, der Dinitroparaoxybenzoësäure, Dinitroanissäure und der Chrysanissäure wird nun ausgedrückt durch die Formeln :



Nachgewiesen wurde diese Constitution durch Ueberführen der Dinitroanissäure in β-Dinitrophenol durch Erhitzen mit Wasser auf 170° *).

Es befinden sich also auch in der Dinitrohydroparacumarsäure die Nitrogruppen in der Orthostellung zum Hydroxyl, in der Metastellung zur Seitenkette und sind die Constitutionsformeln für diese, für die Methyläthersäure und die im Folgenden zu beschreibende Dinitroparaamidohydrozimmtsäure :



Dinitro-p-amidohydrozimmtsäure,

$NH_2 . C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COOH.$

Wie schon erwähnt, entsteht dieses Homologe der Chrysanissäure aus der Methyl- oder Aethyläthersäure beim Erhitzen mit Ammoniak. Die Operation mufs indefs unter Druck im geschlossenen Rohr vorgenommen werden. Beim Kochen mit concentrirtem wässerigem oder alkoholischem Ammoniak gelang die Substitution der Gruppen OCH_3 resp. OC_2H_5 durch NH_2 nur zu ganz geringem Antheil. Erhitzt man im geschlossenen Rohr im Wasserbad auf 100°, so ist die Reaction in längstens einer Stunde vollendet. Beim Abkühlen sind die Röhren mit prachtvoll glänzenden, rothgelben Blättern des Ammoniaksalzes erfüllt. Nach Verjagen des überschüssigen Ammoniaks fällt die Säure auf Zusatz von Mineralsäure in dichten, gelben, rasch krystallinisch werdenden Flocken.

In kaltem Wasser ist dieselbe höchstens spurweise und auch in kochendem nur sehr schwer löslich. Aus der wässe-

*) H. Salkowski und C. Rudolph, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1254.

rigen Lösung krystallisirt sie in hübschen gelben Nadeln. In Alkohol löst sie sich leichter, doch bedarf es verhältnifsmäfsig grofser Quantität und Siedetemperatur. Kalter Alkohol löst nur wenig. Die heifse alkoholische Lösung zeigt einen Stich in's Grüne, die daraus in Nadeln krystallisirende Säure ist dunkelgelb, die Mutterlauge rein grün gefärbt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 194°; höher erhitzt tritt lebhafte Verpuffung ein.

0,255 g bei 100° getrocknet lieferten 0,392 CO_2 und 0,085 H_2O.

	Berechnet für $NH_2 . C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COOH$	Gefunden
C	42,35	41,96
H	3,52	3,68.

Die *Salze* dieser Säure sind gleichfalls gelb gefärbt und alle ziemlich schwer in Wasser löslich.

Das *Ammoniaksalz,* $NH_2 . C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COONH_4$, wurde schon erwähnt. Es krystallisirt in glänzenden rothgelben Blättern. In kaltem Wasser nur wenig löslich, löst es sich reichlich beim Erhitzen.

0,3200 g verloren nichts an Gewicht bei 140°.

0,2045 g gaben 35,8 cbcm N bei 14° und 761,4 mm.

	Berechnet für $NH_2C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COONH_4$	Gefunden
N	20,58	20,63.

Das *Baryumsalz,* $(NH_2 . C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COO)_2Ba + 1\frac{1}{2} H_2O$, fällt aus der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes auf Zusatz von Chlorbaryum als krystallinischer Niederschlag. Aus Wasser, worin es schwerer löslich ist als das Ammoniaksalz, krystallisirt es in prächtigen, glänzenden, goldgelben, breiten Blättern, die bei trockenem Erhitzen äufserst lebhaft verpuffen, unter Hinterlassung von viel schwammig aussehender Kohle.

0,2622 g verloren bei 140° 0,0108 g.

Die verbliebenen 0,2514 g gaben 0,0837 $BaSO_4$, entsprechend 0,0528 Ba.

	Berechnet für $(NH_2 . C_6H_2(NO_2)_2 . CH_2 . CH_2 . COO)_2Ba$	Gefunden
Ba	21,24	21,00.

	Berechnet für $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser	Gefunden
H_2O	4,01	4,11.

Das *Kalksalz* ist schwerer löslich als das vorige und entsteht auf Zusatz von Chlorcalcium zur Lösung des Barytsalzes; es bildet gelbe Nadeln.

Das *Bleisalz*, gelbe Nadeln, ist in Wasser fast unlöslich.

Das *Silbersalz* krystallisirt aus Wasser gleichfalls in gelben Nadeln.

Die *Aether* sind ebenfalls gelb gefärbt und krystallisiren sehr schön.

Der *Methyläther*, $NH_2 . C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COOCH_3$, wurde erhalten aus dem Dimethyläther der Dinitrosäure. Erhitzt man denselben mit alkoholischem Ammoniak in offenem Gefäfs, so tritt nur theilweise Zersetzung ein. Im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt ist die Reaction rasch vollendet. Man kann dann wässeriges Ammoniak anwenden, da die Gruppe $COOCH_3$ hierdurch nur spurweise angegriffen wird, falls man nicht zu lange erhitzt. Nach einstündigem Erhitzen im Wasserbad hatte sich nur ein minimaler Theil verseift, der auf Zusatz von Salzsäure sich ziemlich dunkelgefärbt abschied und den Schmelzpunkt der Dinitroparaamidohydrozimmtsäure zeigte.

Der Aether krystallisirt aus Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser in prächtigen, stark glänzenden, rothgelben, zackigen Blättern, die bei 102° schmelzen.

Durch Behandeln der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas wird der Aether ebenso erhalten.

0,1447 g gaben 0,2371 CO_2 und 0,0549 H_2O.

	Berechnet für $NH_2 . C_6H_2(NO_2)_2CH_2 . CH_2 . COOCH_3$	Gefunden
C	44,60	44,64
H	4,08	4,21.

Der *Aethyläther*, aus dem Methyläthyläther der Dinitrosäure ebenso wie der Methyläther erhalten und aus der Säure durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung, bildet aus Alkohol krystallisirt glänzende goldgelbe Blätter, heller als der Methyläther. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 95°.

Was nun den chemischen Charakter der Amidgruppe in der Dinitro-p-amidohydrozimmtsäure anlangt, so ist derselbe ein völlig verschiedener von dem eines Amidoderivats der Benzolkörper. Ganz entsprechend ihrer Bildung gleicht diese Amidogruppe derjenigen eines Säureamids. Ihr basischer Charakter ist gänzlich aufgehoben durch die benachbarten Nitrogruppen; mit Säuren vermag die Dinitro-p-amidohydrozimmtsäure keine Salze zu bilden.

Auch dieselbe Beweglichkeit wie bei einem Säureamid zeigt diese Amidogruppe. Ihre Bindung am Benzolkern ist eine nur schwache.

Erhitzt man die Säure oder deren Aether mit ätzenden Alkalien, so findet Ammoniakentwickelung statt und es wird die Dinitrohydroparacumarsäure zurückgebildet.

Gegen Säuren dagegen zeigt sie gröfsere Beständigkeit. Beim Kochen mit Salzsäure löst sie sich zum Theil darin und krystallisirt unverändert wieder aus.

Das abweichendste Verhalten von den Amidokörpern zeigte sich beim Behandeln mit salpetriger Säure. Es gelang nicht, eine Diazoverbindung zu erhalten.

Eben so wenig wurde ein Erfolg erzielt als unter Bedingungen operirt wurde, bei welchen eine etwa gebildete Diazoverbindung sofort zersetzt wurde, unter Regeneration der Dinitrohydroparacumarsäure oder unter Bildung einer Dinitrohydrozimmtsäure, welch' letztere ein Isomeres der von

Gabriel und Zimmermann*) durch Nitriren der Hydrozimmtsäure erhaltenen o-p-Dinitrohydrozimmtsäure bilden müfste.

Beim Einleiten von salpetriger Säure in die kochende wässerige Lösung der Dinitro-p-amidohydrozimmtsäure wurde zwar Gasentwickelung beobachtet, doch zeigten sich nach längerem Einleiten unter fortwährendem Kochen theils schmierige Producte, theils unveränderte Substanz.

Beim Einleiten von salpetriger Säure in die kochende Lösung der Säure in absolutem Alkohol wurde dieselbe ätherificirt.

Das Erhitzen der alkoholischen Lösung dieses Aethers mit Amylnitrit im geschlossenen Rohr auf 100° während mehreren Stunden hatte gleichfalls nicht den gewünschten Erfolg; der Aether blieb unverändert.

Mit Aethylnitrit auf 130° erhitzt zeigte sich wohl Druck in den Röhren, aber es wurden nur harzige Producte erhalten.

Es möge hier noch eine Reaction Erwähnung finden, der oben schon kurz gedacht wurde und für welche eine Erklärung bis jetzt abgeht.

Trägt man nämlich den Methyläthyläther (oder irgend einen der anderen neutralen Aether) der Dinitrohydroparacumarsäure in alkoholische Kalilösung ein, so entsteht zunächst eine schwache Blaufärbung, die rasch zunimmt und in ein intensives Indigoblau übergeht, im durchfallenden Licht violett erscheinend. Die Aethersäuren erzeugen diese tiefe Blaufärbung sofort. Da die Dinitrosäure diese Reaction nicht zeigt, so beruht dieselbe wohl auf den im Benzolkern vorhandenen Aethergruppen.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 600.

Diese Färbungen sind indefs sehr unbeständig und verschwinden schon auf Zusatz von Wasser, entstehen also weder in verdünnter noch in wässeriger Lösung.

Die Dinitro-p-amidohydrozimmtsäure zeigt mit alkoholischem Kali eine ähnliche Farbenreaction. Die tiefgrüne Lösung erscheint im durchfallenden Licht braunroth. Diese Färbung ist ebenso unbeständig.

Ob diese Reaction darauf beruht, dafs ein Wasserstoffatom der Amidgruppe durch Metall (Kali) substituirt wird, wie es Salkowski bei der Chrysanissäure vermuthet (welche Erklärung aber nicht auch die Aethersäuren einschliefst), oder ob sie auf Bildung von Azokörpern beruht, bleibt dahingestellt.

Mononitrohydroparacumarsäure,
$HO . C_6H_3NO_2CH_2 . CH_2 . COOH.$

Zur Darstellung des einfach nitrirten Substitutionsproducts trage man die fein gepulverte Säure in eine Mischung von 8 Gewichtstheilen reiner concentrirter Salpetersäure mit 1 bis 2 Thln. Wasser, und sorge durch gute Kühlung, dafs die Temperatur + 10° nicht überschreite. Auf diese Weise entsteht keine Spur Dinitrosäure. Giefst man nun in das doppelte Volumen Wasser, so scheidet sich die Nitrosäure krystallinisch ab. Sie ist in Wasser, auch beim Kochen schwer löslich, schmilzt dabei unter Wasser, bevor sie in Lösung geht, zu einem gelbrothen Oel und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in schönen, verzweigten, zu Büscheln gruppirten Nadeln von orangegelber Farbe, die bei 90,5° schmelzen. In Alkohol, selbst kaltem, löst sie sich sehr leicht.

Die Färbekraft der Mononitrosäure ist bedeutend schwächer als die der Dinitrosäure. Im Reagensrohr erhitzt verpufft sie ohne Feuererscheinung, unter Zurücklassung von viel Kohle.

0,258 g bei 50° getrocknet gaben 0,107 H_2O und 0,482 CO_2.
0,199 g bei 50° getrocknet gaben 0,078 H_2O und 0,373 CO_2.

	Berechnet für $HO.C_6H_3NO_2CH_2.CH_2.COOH$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	51,18	50,93	51,10
H	4,26	4,57	4,32.

Die *Salze* sind wie die der zweifach nitrirten Säure gelbroth, die Lösungen intensiv roth gefärbt.

Die *sauren Aether* sind ebenfalls von gelber Farbe.

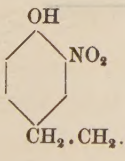
Der *Methyläther,* auf die gewöhnliche Weise mittelst Salzsäuregas dargestellt, löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt daraus auf Zusatz von Wasser in gekrümmten gelben Nadeln. Schmelzpunkt 64°.

Der *Aethyläther,* in gleicher Weise erhalten, bildet aus Alkohol, unter Zusatz von Wasser krystallisirt, concentrisch gruppirte, flache, gelbe Nadeln, die bei 38° schmelzen.

Beide Aether zeigen ebenso wie die Monoäther der Dinitrosäure noch stark saure Eigenschaften und bilden mit kohlensauren Salzen unter Kohlensäureentwickelung intensiv gefärbte Salze.

Um die Stellung der Nitrogruppe im Benzolkern zu ermitteln, wurde die Nitrosäure der Reduction mit Zinn und Salzsäure unterworfen. Befände sich die Nitrogruppe in der Orthostellung zur Seitenkette, so wäre die Bildung von Oxyhydrocarbostyril zu erwarten, was nicht beobachtet wurde. Der Versuch wurde wie bei der Dinitrosäure ausgeführt.

Die Nitrogruppe befindet sich also auch hier in der Metastellung, in der Orthostellung zum Hydroxyl und ist die Constitutionsformel der Mononitrosäure :



Ihre Ueberführung in Hydrokaffeesäure sollte einen weiteren Beweis für diese Annahme abgeben; doch gelang es nicht die gewünschten Resultate zu erhalten.

Das durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhaltene salzsaure Salz wurde in ganz verdünnter wässeriger Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit allmählich versetzt. Schon in der Kälte begannen unter Dunkelfärbung harzige Abscheidungen und wurden nach sorgfältigem Vertreiben der überschüssigen salpetrigen Säure beim Erwärmen auf dem Wasserbad nur schmierige Producte erhalten.

Von etwas besserem Erfolg zeigte sich das bei Darstellung der Hydroparacumarsäure angewandte Verfahren, die Reduction mittelst Zinkstaub und Salzsäure und Fällen des Reductionsproducts als Zinkdoppelsalz mit essigsaurem Natron. Dieses farblos abgeschiedene Doppelsalz färbt sich rasch dunkel und bei der Behandlung mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung resultirten auch zumeist harzige Producte. Nach Entfernung derselben und Entfärben mit Thierkohle nahm Aether eine geringe Menge einer in Wasser leicht löslichen und daraus in wohlausgebildeten Kryställchen sich abscheidenden Säure auf, die mit Eisenchlorid und Soda die Reaction der Hydrokaffeesäure gab, zur Analyse indefs (0,06 g) nicht ausreichend war.

Dagegen gelang es leichter, bei Gegenwart von Alkohol die Hydroparacumarsäure zu regeneriren, wenngleich auch hier harzige Producte nicht vermieden werden konnten.